Über die Rekombinationsgeschwindigkeit von Jodatomen bei Gegenwart von Fremdgasen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Gerhard Brauer

aus Lüneburg

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion: 13. Dezember 1933

81

Referenten:

Professor Bodenstein

Geheimrat Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I N H A L T

Einleitung: Das Problem der Energieübertragung in Stossprozessen Seite 2

Experimenteller Teil:

a) Vorversuche. (Fig. 1) " 2

b) Hauptversuche. " 4

1. Gasreinigung (Fig. 2) " 5

2. Photometeranordnung (Fig. 3) " 5

3. Versuchsgang (Fig. 4 u. 5) " 8

c) Diskussion der Resultate (Fig. 6) " 9

Zusammenfassung. " 11

Literaturangaben. " 11

E I N L E I T U N G

Ueber das Problem der Energieübertragung bei Stössen von Atomen oder Molekülen im angeregten Zustand mit solchen, die sich im Grundzustand befinden, ist theoretisch und experimentell trotz vieler Arbeiten noch wenig bekannt. Aus den Versuchen über die Auslöschung der Hg-Resonanzlinie durch Fremdgaszusatz geht wohl am deutlichsten hervor, dass die Energieübertragung ein ungemein spezifischer Vorgang ist. Es scheint nach diesen Arbeiten,[1] dass einatomige Gase wie He beim Stoss mit angeregten Atomen deren Energie nicht übernehmen können, da die Umwandlung in Translationsenergie selten zu sein scheint. Die für die Reaktionskinetik ungemein wichtige Theorie des Dreierstosses nimmt an, dass bei der Bildung eines Moleküls aus zwei Atomen - etwa nach dem Schema: $H + H = H_2$ - eine Art Quasimolekel mit kurzer Lebensdauer entsteht, welches ausser der freiwerdenden Dissoziationsenergie auch die Summe der beiden kinetischen Energien enthält. Zur Stabilisierung dieses Gebildes, über dessen Art man sich vorläufig keine genaueren Vorstellungen macht, ist nach dieser Theorie[2] entweder eine Energieemission in Form von Strahlung notwendig oder der Zusammenstoss mit einem dritten Partner. Auf diesen wird - in irgendeiner Form - so viel Energie übertragen, wie das Quasimolekel abgeben muss, um einen stabilen Quantenzustand zu erreichen. Ueber den Mechanismus dieses Prozesses ist noch weniger bekannt. Es wäre möglich, dass eine kleine, noch in der Grössenordnung der Translationsenergie liegende Energieabgabe ausreicht, um das Quasimolekel in einen hochangeregten Zustand des stabilen Molekels überzuführen, aber es war nach den bisherigen Arbeiten über die Rekombinationsgeschwindigkeiten von Atomen nicht möglich diese Frage zu beantworten. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit an der Elementarreaktion: $J + J = J_2$ untersucht werden, ob ein spezifischer Einfluss von einatomigem Gas gegenüber mehratomigem nachweisbar ist und in Analogie zu anderen Stossprozessen ev. Schlüsse über den Mechanismus der Dreierstossreaktion erlaubt.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Vorversuche: Das Prinzip der Untersuchungsmethode ist recht einfach und ähnelt dem, das in der Arbeit von S t e i n e r und W i c k e[3] zur Anwendung kam. Joddampf wird thermisch dissoziiert, mit Zusatzgas von 50 bis 100 mm Druck gemischt und durch ein Reaktionsrohr in konstantem Strom abgesaugt. Die Konzentration der gebildeten J_2 Moleküle wird an verschiedenen Stellen durch Lichtabsorption photometrisch gemessen. Aus der Strömungsgeschwindigkeit und dem Anstieg der Molekülkonzentration bis zum Endwert wird die Rekombinationsgeschwindigkeit und der Reaktionsverlauf bestimmt. Die erste Apparatur sollte zeigen, ob bei den erreichbaren Strömungsgeschwindigkeiten und dem notwendigen kleinen Joddruck die Reaktion überhaupt mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen würde und ob die photometrische Methode dafür in Betracht käme. Der Joddampf tritt aus dem kupfernen Vorratsgefäss V (Zeichnung 1), dass auf 140° bis 160° geheizt wird, durch das Platinrohr R, das am Anfang eine Düse trägt und durch Widerstandsheizung auf ca. 1350° gebracht wird. Im Rohr betrug der Joddruck etwa 1 mm, sodass der

Dissoziationsgrad etwa 90% erreichte. Die Stromzuführung am Ende des Rohres erfolgte durch eine kleine, zentrisch aufgesetzte Scheibe und einen daran angeschweissten Ring aus dünnerem Blech. Die Dimensionen waren so bemessen, dass trotz der Wärmeableitung durch die Stromzuführung die Austrittsstelle noch weissglühend war. Gleich hinter dem Ende des Platinrohres strömt das Zusatzgas zentrisch aus einem Verteilerring, der zum Schutze der Weichlotstellen mit einem Wasserkühlmantel versehen ist. Das Reaktionsgefäss K ist mit einem Flansch an den Verteilerring angeschlossen und besteht aus einem Messingkasten mit 5 eingelassenen Zwischenwänden, sodass das Gas fünf mal den Weg von 10 cm, der Breite des Kastens entsprechend, zurücklegt. Es tritt dann in ein mit zwei Schliffen angesetztes U-Rohr aus Glas von grossem Volumen (nicht mitgezeichnet) und darauf in die letzte Kammer des Kastens. Wegen der geringen Empfindlichkeit des verwendeten Photometers und der sehr kleinen Absorptionen erwies es sich als nötig, auf diese Weise zu längeren Absorptionswegen zu gelangen, obwohl man so nur Mittelwerte über grössere Reaktionsabschnitte erhält. Der Querschnitt der Kammern beträgt etwa 3 cm. Sie sind an den Enden durch Quarzfenster verschlossen. Da der Kasten, um Jodkondensation zu vermeiden, geheizt werden musste, wurden die Quarzscheiben nicht aufgekittet, sondern in entsprechende Vertiefungen eingelassen und mit Gegenplatten zwischen Gummiringen festgepresst. Das Gasgemisch strömt zur Entfernung des Jods durch ein 30 cm tiefes und 10 cm weites Kupfergefäss mit Raschigringen, das mit flüssiger Luft gekühlt wird. Wegen der grossen Strömungsgeschwindigkeit (1 bis 5 m pro sec) musste das Helium im Kreislauf verwendet, also auch kontinuierlich gereinigt werden. Zur Abscheidung des Oeldampfes tritt es aus der Rotationspumpe P durch ein Sammelgefäss in ein senkrechtes Glasrohr G, das mit Raschigringen gefüllt ist, und von dort in ein kleineres Kupfergefäss C, das feinmaschiges Kupferdrahtnetz und Absorptionskohle enthält und mit flüssiger Luft gekühlt wird, um die letzten Spuren Oeldampf zu entfernen. Durch den Strömungsmesser S und die parallel geschalteten Kapillaren K[1,2,3] zur Regulierung des Druckes strömt es bei A wieder in den Verteilerring. Als Photometer diente ein Instrument nach Nernst-Hildebrandt. Es war an zwei Reitern befestigt, die auf einer optischen Bank parallel zum Reaktionsgefäss verschoben werden konnten. Die Lichtquelle, eine 50kerzige Mattglaslampe, war durch einen Arm, der unter dem Gefäss durchgriff, (nicht mitgezeichnet) mit dem Stativ des Photometers verbunden. Die Vergleichslampe im Instrument war mit der Lichtquelle in Reihe geschaltet, sodass Spannungsschwankungen nicht stören konnten. Das Zusatzgas, dessen Einfluss auf die Rekombinationsgeschwindigkeit der Jodatome untersucht werden sollte, beseitigte bei der Ausführung unserer Versuche gleichzeitig drei Schwierigkeiten. 1. Die Reaktion verläuft homogen, da die Zahl der Stösse mit der Wand infolge der hundertfachen Menge des Zusatzgases entsprechend herabgesetzt wird. 2.Das Arbeiten mit einer konstanten, gut messbaren Strömungsgeschwindigkeit von der erforderlichen Grösse und dem entsprechend geringen Druck würde mit reinem Halogen sehr schwierig werden. 3. Es besteht keine Gefahr an der ersten Beobachtungsstelle noch eine "Temperaturdissoziation" des Jods zu messen, denn 2 cm hinter der Durchmischung entspricht die mittlere Geschwindigkeit der Jodatome bereits der Temperatur des Zusatzgases. Zur Ausführung der Versuche wurde zunächst die Lichtabsorption der leeren Kammern bestimmt, dann wurde bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und konstantem Joddruck im Vorratsgefäss die Zunahme der Lichtabsorp-

tion gemessen und nach Beendigung des Versuches wiederum eine Leereichung vorgenommen. Bei Verwendung von Helium (p = 50 mm) und einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec war die Zunahme der Lichtabsorption in der ersten Kammer um 30 bis 50% kleiner, als in den folgenden. Das bedeutet, dass in der Zeit von 0,2 sec, in der das Gasgemisch durch die erste Kammer strömt, die Molekülkonzentration etwa von 30 auf 90% ansteigt, wenn man berücksichtigt, das die Entfernung von der Austrittsstelle A bis zur Kammer etwa 2 cm beträgt. Allerdings trägt diese Aussage nur qualitativen Charakter, da die Fehlergrenze des Photometers in dem betreffenden Bereich 5% betrug und der Extinktionswert für den Joddampf von 2 mm Druck nur 12% erreichte. Bei Verwendung von Luft als Zusatzgas blieb die Absorption in allen Kammern die gleiche, d.h. mit mehratomigen Molekeln ist jeder Dreierstoss wirksam.

Hauptversuche: Auf Grund der Vorversuche ergaben sich für die Fortsetzung der Arbeit zwei Forderungen, die beide erst nach langwierigen Versuchen zu erfüllen waren. Zunächst musste ein Photometer von fünfzigfacher Genauigkeit, also mit 1% Fehlergrenze geschaffen werden, um die Reaktion senkrecht zum strömenden Gas an möglichst vielen Stellen untersuchen zu können. Zweitens musste die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, das Helium also rascher gereinigt werden. Da die lichtelektrische Photometervorrichtung, die bei allen weiteren Versuchen Verwendung fand, nicht bewegt werden durfte, musste das Reaktionsgefäss im Strahlengang verschiebbar sein. Deshalb wurde der im folgenden geschilderte Teil der Apparatur (Zeichnung 2) auf einer Tischplatte mit Fahrgestell montiert, die auf 50 cm langen Schienen lief. Das Jodvorratsgefäss und das Platinrohr wurden unverändert beibehalten. Die Temperatur des Rohres in Abhängigkeit vom Heizstrom wurde mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer bestimmt und betrug bei unseren Versuchen 1300° bis 1350°. Das Reaktionsrohr bestand aus Quarz und war 5 cm breit, 1,8 cm hoch und etwa 35 cm lang. Die beiden Längswände waren in 20 cm Länge innen und aussen plan geschliffen und ziemlich bläschenarm, sodass über diese Strecke die Absorption an jeder Stelle gemessen werden konnte. Ein zunächst verwendetes Reaktionsrohr, das an jeder Seite 4 parallel geschliffene Flanschen mit aufgekitteten Bergkrystallplatten trug, erwies sich nicht als geeignet, da sich infolge der toten Räume hinter der Ausbuchtung der Flanschen im Gasstrom Wirbel ausbildeten, die einmal durch Rückwirbelung von J_2 Molekeln den Reaktionsverlauf beeinflussten und zweitens die Dichteverhältnisse in unkontrollierbarer Weise veränderten und dadurch die Absorptionswerte beeinträchtigen. Das Zuletzt verwandte Quarzgefäss war am Eingang kreisförmig aufgeweitet und trug einen Einsatz aus Kupferblech E (Zeichnung 3), um die Strömung nach der Durchmischung möglichst laminar zu gestalten. Das Rohr war vorne plan geschliffen und wurde nach Art eines Küvettenverschlusses mit langen Spiralfedern gegen eine abgedrehte Messingplatte gedrückt. Der dichtende Rand wurde von aussen mit Siegellack überzogen. Durch die abschliessende Scheibe wurde das Platinrohr eingeführt. In zwei konzentrischen Aussparungen war der Verteilerring für das Zusatzgas und der Kühlwassermantel untergebracht. So wurde nicht nur die Siegellackdichtung ermöglicht, es konnten auch die Dichtungen des Verteilerringes trotz der geringen Entfernung bis zum weissglühenden Platinrohr weichgelötet werden. Um mit höherem Joddruck als dem der Sättigung bei Zimmertemparatur (0,2 mm) arbeiten zu können, wurde das Quarzrohr durch einen abgeschirmten Gasbrenner geheizt. Platinrohr und

Quarzgefäss befanden sich auf einem Justierbrett. Die Verbindung zu den Jodabsorptionsgefässen bestand deshalb aus einem biegsamen Tombakrohr von 15 mm lichter Weite. Das erste Gefäss diente nur zum Vorkühlen des Gases, während das zweite mit feinmaschigem Kupferdrahtnetz gefüllt war. Dieses hatte den Vorteil vor anderen Absorptionsmitteln, dass es sich nicht zusetzte und dass das Jod nach Entfernen der flüssigen Luft schwerflüchtiges Kuprojodid bildete, sodass das Gefäss nicht nach jedem Versuch gereinigt zu werden brauchte. Durch einen 2 m langen Tombakschlauch war der bewegliche Teil der Apparatur mit der feststehenden Pumpe, einem Siemens-Elmo-Kompressor mit einer Ansaugleistung von 5 Litern/sec verbunden.

Die Gasreinigung bereitete besonders grosse Schwierigkeiten, da das aus der Pumpe austretende Helium grosse Mengen Oeldampf enthielt, der restlos entfernt werden musste, ohne dass die Strömungsgeschwindigkeit beeinträchtigt wurde. Eine elektrische Gasreinigung, die zweifellos am einfachsten gewesen wäre, kam wegen des lichtelektrischen Photometers, das mit einer sehr empfindlichen Verstärkeranlage arbeitete, nicht in Frage. Schliesslich bewährte sich die folgende Anordnung (Zeichnung 2). Grössere Tröpfchen scheiden sich in dem Sammelgefäss G_1, in dem Eintritts- und Austrittsrohr bis zur gegenüberliegenden Wand geführt sind, ab. Der Oelabscheider G_2 enthält grobes Kupferdrahtnetz. Um die Hauptmenge Oeldampf abzuscheiden, wurde das Gefäss G_3 als Gasturbine ausgebildet, in der das rasch strömende Gas um die Rohrachse zirkuliert und die Oelteilchen an die Wände geschleudert werden. Die Turbine wird ebenso wie die folgenden Reiniger mit flüssiger Luft gekühlt. Die Reinheit des Gases wurde in dem Glasrohr K kontrolliert, das senkrecht zu einem durchtretenden Lichtbündel beobachtet wurde. Der anfänglich auftretende Tyndallkegel verschwand nach Kühlung der einzelnen Reiniger mit flüssiger Luft vollständig. Das Gefäss G_6 diente zur Befreiung des benutzten Bombenheliums von Fremdgasen und gleichzeitig als Vorratsraum. Durch einen zweiten Tombakschlauch strömt das Gas über ein Simonventil V zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit wieder zum beweglichen Teil der Apparatur zurück und geht über Strömungsmesser und Entladungsrohr wieder zum Reaktionsgefäss. Die Verbindungen zwischen Metall- und Glasrohr wurden durch Kupfer-Glasschmelzstellen hergestellt; Fetthähne wurden völlig vermieden.

Photometeranordnung: In den letzten Jahren sind mehrere Konstruktionen für objektive Photometrie mit hoher Genauigkeit angegeben worden. Dass hier ein neues Verfahren entwickelt wurde, welches erst nach längeren Versuchen zufriedenstellend arbeitete, hatte seinen Grund in den speziellen Anforderungen, die sich aus unserer Versuchsanordnung ergaben. Ausser der hohen Genauigkeit von mindestens 1 Promille der Absolutintensität war auch eine rasche Einstellung auf verschiedene Absorptionswerte erforderlich, da die Leerabsorption des Gefässes an den einzelnen Stellen ungleich gross war. Die verschiedenen Messungen mussten rasch hintereinander erfolgen, sodass optische Nullkompensationen und Messungen mit dem Elektrometer schwierig waren. Auch war bei der komplizierten Apparatur ein Arbeiten im Dunkeln unmöglich, sodass sich Fremdlicht auf den Zellen nicht vermeiden liess. Schliesslich wurden infolge der Erschütterungen durch die grosse Pumpe und das Hin- und Herrollens des Wagens, auf dem das Reaktionsrohr im Strahlengang bewegt wurde, grosse Anforderungen an die Stabilität der Messvorrichtung gestellt, die bei elektrostatischer Messung schwer zu erfüllen sind.

Das Schema unserer Anordnung ist aus Zeichnung 3 ersichtlich. Das Licht einer Wolfram-Punktlichtlampe L tritt durch eine

Blende, eine rotierende Lochscheibe und eine Irisblende auf den halbdurchlässigen Spiegel Sp, sodass auf den beiden Photozellen Z_1 und Z_2 ein geometrisch gleiches Bild der Lichtquelle liegt. Die beiden Zellen arbeiten gegeneinander, sodass die Schwankungen der Lichtquelle nicht in die Messung eingehen. Im Gegensatz zu den sonstigen Kompensationsmethoden wird hier jedoch kein Nullwert eingestellt, sondern der durch die Lichtabsorption in dem einen Strahlengang entstehende Differenzstrom wird direkt gemessen. Das Verfahren entspricht den in der Fernsehtechnik üblichen. Infolge der Unterbrechung des Lichtstrahls durch die rotierende Lochscheibe liefern die Zellen einen Wechselstrom von 800 Perioden, und da nur dieser Strom verstärkt und gemessen wird, so stört das Fremdlicht der Zimmerbeleuchtung nicht, wenn es an Intensität hinter der des zu messenden Lichtstrahls wesentlich zurückbleibt. Zur Verwendung gelangten Rubidium-Photozellen mit Argonfüllung von der Firma G ü n t h e r und T e g e t m e y e r . Diese besitzen ein ziemlich ausgeprägtes Empfindlichkeitsmaximum bei λ = 5000 Å und die Kurve des Photostroms entspricht zwischen 4000 und 6000 Å in ihrem Verlauf so sehr der Absorptionskurve des Joddampfes, dass auf eine Filtrierung des Lichtes verzichtet wurde. So gelangte man zu Photoströmen von $2 \cdot 10^{-8}$ Amp., die zur Verstärkung über einen Widerstand von 1 Megohm abgegriffen wurden, sodass auf den Gittern der Gegentaktverstärkerröhren die verhältnismässig hohe Wechselspannung von $2 \cdot 10^{-2}$ Volt lag. Der Differenzstrom, der auf 5% genau gemessen werden sollte, war allerdings fast zwei Grössenordnungen kleiner, da die Absorption des Joddampfes bei 1 mm Druck, einem mittleren Extinktionskoeffizienten von 2,8 und einem Absorptionsweg von 5 cm etwa 4% betrug. Bei Verwendung eines Röhrenvoltmeters von 0,1 Volt Genauigkeit empfahl sich also eine Verstärkung 1 : 50 000. Das Schaltschema wurde vor allem durch zwei Forderungen bestimmt: Möglichst hohe Symmetrie in der Kompensation der Zellen und möglichst grosse Stabilität gegenüber äusseren Störungen. In der angegebenen Gegentaktschaltung, die erst nach verschiedenen anderen Versuchen gewählt wurde, haben die beiden Photozellen dasselbe Nullpotential (A). Der Spannungsabgriff erfolgt über die beiden möglichst gleichen Silitwiderstände W_1 und W_2. Die beiden Sperrkondensatoren C_1 und C_2 lassen nur den Wechselstromanteil des Photostroms auf die Gitter der Röhren gelangen. Die Gitterwiderstände W_3 und W_4 sind von derselben Grössenordnung wie W_1 und W_2 . Es ist auf diese Weise vermieden, die zu verstärkende Spannung zwischen Gitter und Kathode anzulegen, wobei leicht kapazitive Koppelung zwischen Zelle und Verstärker eintritt, sodass der Eingangswiderstand nicht mehr definiert ist. Die Kompensation der Photoströme erfolgte erst nach der ersten Verstärkung im Transformator T. Da die Genauigkeit der Messung von der Grösse des Differenzstromes abhing, der der Absorption entsprach, musste diese Kompensation zu Beginn jeder Messung rasch und genau durchführbar sein. Sie erfolgte durch Regulierung des Emissionsstromes der einen Verstärkerröhre am Heizwiderstand R. Der vierstufige Widerstandsverstärker, dem der Differenzstrom über den Ballastwiderstand W_5 zugeführt wird, zeichnete sich durch besonders grosse Kapazitäten von 0,1 MF aus. Durch ihre grosse Entladungsdauer wurde die Stabilität des einmal eingesteuerten Systems gegenüber Störungen erhöht. Als Röhrenvoltmeter diente ein RE 084 in Verbindung mit einem spitzengelagerten Zeigergalvanometer G von S i e m e n s und H a l s k e mit 6 Messbereichen und einer Empfindlichkeit von 10^{-6} Amp. pro Skalenteil.

Zur Kritik der Messvorrichtung müssen zwei Fragen diskutiert werden. 1) Ist die am Galvanometer abgelesene Aenderung

des Anodenstromes der Lichtabsorption im Gefäss proportional? 2) Ist die Stabilität bei einem so grossen Verstärkersystem gegenüber inneren und äusseren Störungen gross genug, um während eines Versuches reproduzierbare Werte zu liefern? ad 1) Die Untersuchungen von R o s e n b e r g und S t e i n k e,[5] von H a l b a n und G e i g e l[6] und von K o r t ü m[7] haben gezeigt, dass bei gasgefüllten Alkalizellen, wie sie von uns benutzt wurden, systematische Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom vorkommen, die auch bei Berücksichtigung von Ermüdungserscheinungen nicht zu erklären sind. Ferner konnte bei unserem Verstärkungsgrad und der Messung auf der praktisch niemals gradlinigen Röhrenkennlinie auch keine direkte Proportionalität zwischen der Anfangswechselspannung und dem Zeigerausschlag angenommen werden. Deshalb wurde zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Photometers ein Eichgefäss aus Quarz von 5 cm Länge in den Strahlengang gebracht und in diesem die Absorption von Joddampf in dem Druckbereich des Versuches gemessen. In diesem Gebiet wurde dann mit Jodlösung von entsprechender Konzentration eine Eichkurve aufgenommen (Zeichnung 4), sodass auf diese Weise empirisch der Zusammenhang zwischen Absorption und Galvanometerausschlag festgestellt wurde. Auf eine andere Eigenschaft der Photozellen, die bisher wenig Beachtung fand, hat K r a w i n k e l[8] hingewiesen. Die Alkalioberfläche der Photozellen ist in Bezug auf die Emission von Elektronen sehr inhomogen. Man kann mit einem feinen Lichtstrahl direkt eine Art Landkarte mit Linien gleicher Emissionsfähigkeit aufnehmen. Die Entfernung zwischen Stellen mit maximaler und minimaler Sensibilität, die grössenordnungsmässig verschiedene Ströme liefern, beträgt nur 1-3 mm. Bei Erzeugung von Wechselströmen durch Abblendung des Lichtstrahls mit einer Lochscheibe und ihrer Kompensation taucht deshalb eine Schwierigkeit auf. Selbst wenn die auf den Zellen liegenden Bilder der Lichtquelle geometrisch gleich sind, werden die entstehenden Wechselströme in Form und Phase unter Umständen so verschieden sein, dass der Differenzstrom durch passende Kompensation nicht beliebig klein gemacht werden kann, sondern einen konstanten "Oberwellen"teil enthält, wodurch die Empfindlichkeit der Methode herabgesetzt wird. Die Wirkung dieses Wechselstromformfehlers auf das Röhrenvoltmeter wurde geprüft. Er beeinträchtigte die Resultate nicht, wenn mit einer hohen Gittervorspannung von ca. - 20 Volt gearbeitet wurde. ad 2) Zur Vermeidung von äusseren Störungen wurden zunächst sämtliche Teile der Messanordnung elektrostatisch abgeschirmt. Die Zellen befanden sich in Schutzkästen aus Aluminium, als Zuführungen dienten Bleikabel; die ganze Verstärkeranlage mit allen Batterieen stand in einem grossen Eisenkasten. Photometeranordnung und Verstärker lagen auf Gummipflöcken, um die durch die Motoren hervorgerufenen Erschütterungen herabzusetzen. Rückkoppelungen im Verstärkerkasten traten bei vorsichtiger Anordnung der Einzelteile wegen der Abwesenheit von Hochfrequenzen nicht auf. Die Verstärkerstufen waren auf Metallplatten montiert und konnten in besonderen Eisenkästen untergebracht werden. Grosse Schwierigkeiten machte die vollständige Entstörung der im selben Raum befindlichen Motoren. Jede Verwendung von Wechselstrom wurde vermieden. Das Platinrohr wurde durch den Gleichstrom einer Akkumulatorenlademaschine geheizt, deren Erreger vom Versuchsraum aus reguliert wurde. Die Ankerzuführungen der im Zimmer arbeitenden Maschinen wurden über 2 grosse Kapazitätten mit gemeinsamer Erdleitung kurzgeschlossen, sodass sich die störenden Hochfrequenzen, die von den in Reihe geschalteten Sperrdrosseln zurückgeworfen werden,

ausgleichen können. Der Verstärkerkasten wurde nicht an Erde gelegt, sondern stellte eine Art Gegengewicht dar. Die Versuche wurden zur Nachtzeit ausgeführt, wo stärkere elektrische Störungen aus den anderen Räumen des Institutes nicht zu befürchten waren. Die Kompensation der Zellen zu Beginn des Versuches wurde so gewählt, dass die Vergleichszelle 1 auch bei der kleinsten Absorption noch etwas stärker war als die Zelle 2. Der entsprechende kleinste Wert des Differenzstromes wurde durch Regulierung der Gittervorspannung des Röhrenvoltmeters so eingestellt, dass er als unterer Grenzwert auf dem geraden Teil der vorher aufgenommenen Kennlinie lag. Die Ablesegenauigkeit war wegen der nicht zu beseitigenden kleinen Schwankungen nicht grösser als ein Skalenteil. Die Stabilität der Messanordnung wuchs mit der Versuchsdauer, doch kamen durchschnittlich in jeder dritten Messreihe stärkere Schwankungen von 10 bis 20% des Differenzstromes vor, die weit über der Fehlergrenze lagen und durchaus unregelmässigen Charakter trugen. Deshalb wurde in jeder Messreihe ein Eichpunkt an einem Gefäss mit konstanter Absorption aufgenommen, auf den die anderen Werte umgerechnet wurden, wenn er sich während der Messung geändert hatte. Um ein solches "Springen" des Instrumentes rechtzeitig zu erkennen, wurde die Zeit zwischen zwei Messungen klein gehalten gegenüber der Beobachtungszeit und bei jedem Anzeichen einer plötzlichen Aenderung der Eichpunkt kontrolliert. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmassregeln war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gut, wie die nachfolgende Beobachtungsreihe zeigt, die aus einer reduzierten Tabelle für Absorption von drei verschiedenen beobachteten Gefässpunkten herausgegriffen ist.

mm	Skalenteile				
235	25,0	25,5	25,5	26,0	26,0
310	32,0	32,0	31,5	32,5	33,0
390	46,5	46,0	46,0	46,5	47,0

Die linke Spalte gibt die Stellung des Reaktionsgefässes im Strahlengang an, die rechte die Werte des der Absorption entsprechenden Differenzstromes. Der Wagen mit dem Reaktionsgefäss konnte durch Zahnradübertragung mit einer Genauigkeit von 0,25 mm in dem 5 mm breiten Lichtstrahl eingestellt werden. Die optischen Unregelmässigkeiten in den geschliffenen Wänden des Gefässes gingen in die Leereichung ein und waren eine Kontrolle für die Genauigkeiten der Methode, insofern als sie bei jeder Messreihe bei verschiedener Absorption als Ueberlagerung erschienen.

Versuchsgang: Vor dem Beginn des Versuches wurde das Jodvorratsgefäss auf die erforderliche Temperatur von 130° - 140° gebracht, das Platinrohr jedoch gekühlt, sodass kein Joddampf in das Gefäss eintrat. Darauf wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Zusatzgases eingestellt. Sie betrug bei unseren Versuchen 50 cm/sec bei einem Druck von 90 - 130 mm. Nach Einstellung der Photozellen wurde die Leerabsorption des Gefässes an 12 verschiedenen Stellen gemessen. Dann wurde das Platinrohr geheizt und die Absorption des Joddampfes bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Ofentemparatur an denselben Stellen bestimmt. Leider war es bei unseren Versuchen nicht möglich, die Strömungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu variieren, da die Pumpe nicht ihre volle Leistungsfähigkeit hatte. Lagen genügend übereinstimmende Messungen

mit einem Zusatzgas vor, so wurde der Heizstrom des Platinrohres ausgeschaltet, das Rohr mit flüssiger Luft zugefroren und eine neue Leereichung gemacht. Hierbei zeigte sich, dass sich die Gefässwände während der Zeit, wo Joddampf durchströmte, mit einem feinen, nicht identifizierbaren Beschlag bedeckten, der die Absorptionswerte vor allem am Anfang des Gefässes vergrösserte. Bei der Leereichung, die unter strömendem Zusatzgas vorgenommen wurde, verschwand der Beschlag langsam wieder, sodass die Leereichung nach einiger Zeit wieder dieselben Werte lieferte wie vor dem Versuch, dass aber die Absorption des Joddampfes und damit die Molekülkonzentration während des Versuches nicht absolut gemessen werden konnte. Deshalb wurde bei konstantem Joddruck ohne Zwischeneichung das Zusatzgas gewechselt, und bei sonst unveränderten Bedingungen der Einfluss auf die Reaktion untersucht. Da uns für die letzten Versuche Bombenhelium in genügender Menge zur Verfügung stand, wurde die Reinigungsapparatur bis auf das Kohlegefäss G_6, das zur Befreiung von Fremdgas diente, ausgeschaltet und auf die Wiedergewinnung des Heliums verzichtet. Sobald drei Messreihen mit Luft reproduzierbare Werte geliefert hatten, wurde umgeschaltet und Helium von derselben Strömungsgeschwindigkeit verwandt. Anschliessend wurde noch einmal mit Luft gemessen. Versuche mit Wasserstoff verliefen analog. Die Resultate einer Versuchsreihe veranschaulicht Zeichnung 5. Die Einzelwerte sind erst nach der Eichkurve des Photometers und dann nach dem Eichpunkt korrigiert. Auf der Abszisse sind die gemessenen Gefässpunkte, auf der Ordinate die der Absorption entsprechenden J_2 Drucke aufgetragen. Die Wirkung des Beschlages äussert sich darin, dass alle Werte am Anfang des Gefässes zu hoch liegen, wenn man sie mit denen der Leereichung vergleicht. Es zeigt sich aber, dass die J_2 Konzentrationen mit Helium als Zusatzgas wesentlich tiefer liegen als die entsprechenden bei Verwendung von Luft unter sonst gleichen Bedingungen. Von der Mitte des Gefässes bis zum Ende stimmen die Werte dagegen völlig überein. Um diesen Verlauf deutlicher hervortreten zu lassen, sind in der folgenden Zeichnung die J_2 Konzentrationen mit Luft als Zusatzgas längs des ganzen Gefässes als konstant angenommen, also als Gerade aufgetragen, während die Heliumwerte den Differenzen der vorigen Figur entsprechend tiefer liegen. Hierdurch wird unabhängig von der Wirkung des Beschlages der Reaktionsverlauf der Rekombination verdeutlicht, wenn man die - sehr wahrscheinliche - Annahme macht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Zusatzgas, das aus mehratomigen Molekeln besteht, dem Gesamtdruck proportional ist. Diese Annahme entspricht den Rechnungen von B o d e n s t e i n [3], J o s t [3] und S c h u m a c h e r [3]. Unter unseren Bedingungen (Gesamtdruck p = 120 mm) wäre die Reaktion in ca. 1/1000 Sekunde beendigt, eine Zunahme der J_2 Konzentration, also mit unseren Methoden nicht mehr messbar. Dagegen verläuft die Reaktion mit Helium um etwa 2 Grössenordnungen langsamer. Das Resultat erlaubt sogar eine Diskussion des Reaktionsverlaufes an Hand der beiden Kurven auf Figur 6.

D I S K U S S I O N D E R R E S U L T A T E

Aus der kürzlich erschienenen Arbeit von S t e i n e r und W i k k e [4] geht hervor, dass die Reaktion $H + H = H_2$ am besten durch die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 x \; ; \quad a = [H]+[H_2] \; ; \quad x = [H_2]$ beschrieben wird, dass also die Zunahme der Molekülkonzentration neben der Aenderung der Gesamtkonzentration der Zahl der schon gebil-

deten Moleküle proportional ist, da offenbar im Dreierstoss die Moleküle allein wirksam sind. Wenn wir diese Annahme auf unsere Reaktion übertragen wollen, müsste der Verlauf in den Versuchen mit Helium nach derselben Gleichung darstellbar sein, falls das Helium wirklich völlig unwirksam ist. Da wir die Molekülkonzentration gemessen haben, setzen wir an:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 x$$

wo - a - die Gesamtkonzentration $[J] + [J_2]$ zu Beginn der Reaktion ist. Die Integration dieser Gleichung ergibt bei Einführung der Gefässlänge - z - und der Strömungsgeschwindigkeit - v - und der Anfangskonzentration (J_2) - b -:

$$\frac{k}{v}(z - z_0) = \frac{1}{a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-b}\right) - \frac{1}{a^2} \ln \frac{\frac{a-x}{x}}{\frac{a-b}{b}}$$

Da - x - und - a - von derselben Grössenordnung sind, kann das zweite Gleid in der Klammer vernachlässigt werden. Wenn wir - k - nach S t e i n e r mit $9 \cdot 10^5$ annehmen und den Reaktionsverlauf durch Einsetzen von - v-,- z - und - a - berechnen, können wir unsere Resultate mit der so erhaltenen Kurve vergleichen. Für - a - wählen wir entsprechend unserem Anfangswert eine Gesamtkonzentration, die einer 50%igen Dissoziation entspricht. Die Uebereinstimmung der so erhaltenen Kurven mit den beiden Versuchsresultaten für verschiedene Anfangskonzentrationen - a - stimmen innerhelb der Fehlergrenzen überein. Daraus folgt, dass zum mindesten die Reaktionsgeschwindigkeit der Grössenordnung nach die gleiche ist wie bei der H-Atomrekombination. Eine genauere Aussage über die Halbwertszeit liess sich unter unseren Versuchsbedingungen nicht erzielen, da wegen der geringen Strömungsgeschwindigkeit die Reaktion vor unserem ersten Messpunkt schon zur Hälfte abgelaufen war und in dem Gebiet dicht hinter der Düse während der Durchmischung mit dem Zusatzgas keine definierten Verhältnisse herrschen. Es lässt sich jedoch aus unserem Resultat mit Bestimmtheit folgern, dass die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Dreierstösse mit Helium äusserst klein, d.h. unter 1/100 ist. Dieses Resultat hat eine Analogie mit den Versuchen von C a r i o [1] und F r a n c k [2] über die Auslöschung der Hg-Resonanzlinie, wo die Wirksamkeit des Heliums etwa 300 mal kleiner ist als die von 2 atomigen Gasen. Für den Mechanismus des Dreierstosses besagt dieses Resultat, dass zur Stabilisierung des Quasimolekels eine Energieabgabe von der Grössenordnung der kinetischen Energie der Stosspartner nicht ausreichend ist. Bei Zusatz von Wasserstoff tauchte die Frage auf, ob nicht die Reaktion: $J + J + H_2 = 2\,HJ$, die mit ca. 6.000 cal. exoterm ist, mit der Dreierstossreaktion $H_2 + J + J = J_2 + H_2$ in Konkurrenz tritt. In der ersten Reaktion hätten wir eine weitere Analogie zur Hg-Resonanzauslöschung, wo die Reaktion: $H_2 + Hg' = HgH + H$ eine spezifische Wirkung des Wasserstoffes zur Folge hat. Wenn die Bildung von HJ tatsächlich mit einer ähnlichen Geschwindigkeit verliefe wie die Rekombination, so könnte man ähnlich wie F r a n c k dies getan hat, durch Verwendung von Gasgemischen die verschiedenen Stossprozesse trennen. Leider war es in der benutzten Apparatur wegen der verwandten Metallrohre nicht möglich, eventuell gebildeten Jodwasserstoff nachzuweisen. Die Reaktion verlief wie bei Luftzusatz momentan. Eine Bildung von HJ in grösserer Menge (über 10%), die sich durch kleinere J_2 Konzentrationen hätte bemerkbar machen müssen, war nicht feststellbar.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Problem der Energieübertragung im Dreierstoss wird an der Reaktion $J + J = J_2$ unter der Einwirkung verschiedener Zusatzgase untersucht. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Helium grössenordnungsmässig mit der theoretisch berechneten ohne Zusatzgas übereinstimmt und dass der Reaktionsverlauf in dem gemessenen Bereich mit dem der Wasserstoffatomrekombination vergleichbar ist. Wirksame Dreierstösse, d.h. solche, in denen das Helium die Stabilisierung des Quasimolekels bewirkt, besitzen demnach eine Wahrscheinlichkeit unter 1/100. Diese spezifische Trägheit des Heliums im Energieaustausch entspricht genau den Verhältnissen, die Cario[1] und Franck[1] bei der Auslöschung der Quecksilberresonanzstrahlung gefunden haben. Bei Zusatz von mehratomigen Gasen (H_2, N_2, O_2) von entsprechendem Druck verläuft die Reaktion um zwei Grössenordnungen rascher. Die Möglichkeit einer "Konkurrenzreaktion" bei Zusatz von H_2 nach dem Schema $J + J + H_2 = 2\,HJ$ wird diskutiert. Die Versuche erforderten eine kontinuierliche Reinigung grösserer Heliummengen. Eine hierzu geeignete Methode wird beschrieben. Die geschilderte Apparatur ermöglicht die Untersuchung sehr rasch verlaufender Reaktionen auch bei kleinen Konzentrationen durch Messung der Absorptionsänderung in strömendem Gas. Das zu diesem Zwecke konstruierte lichtelektrische Photometer gestattet die Messung sehr kleiner Extinktionen (5% der Absolutintensität) mit 3% Genauigkeit und übertrifft damit die gebräuchlichen subjektiven Photometer um das 20fache. Durch Verwendung intermittierten Lichtes und Verstärkung des so erzeugten Wechselstroms wird Unabhängigkeit vom Fremdlicht und eine rasche Einstellung erzielt - zwei wesentliche Vorteile gegenüber anderen lichtelektrischen Methoden.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1928 - 1931 im physikalisch - chemischen Institut der Universität angefertigt. Herrn Professor Bodenstein möchte ich für seine Leitung der Untersuchung an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglichte die Anschaffung der Photometereinrichtung und der Photozellen sowie den Bau des Verstärkers.

LITERATURANGABEN

1) G. Cario Z.f.Ph. 10 185 (1922)
J. Franck u. G. Cario Z.f.Ph. 17 202 (1923)
2) M. Born u. J. Franck Ann.d.Ph. 76 225 (1925)
3) W. Jost Z.f.Ph.Ch. 3 95 (1929)
M. Bodenstein, S. Lenher u. C. Wagner 3 394 (1929)
H. J. Schumacher Journ. Am. Chem. Soc. 52 2377 (1930)
4) W. Steiner u. F. W. Wicke Z.f.Ph.Ch. Bodenstein Festband S. 817 (1931)
5) Rosenberg Z.f.Ph. 7 118 (1921)
Steinke Z.f.Ph. 11 215 (1922)

H. v. H a l b a n u. H. G e i g e l Z.f.Ph.Ch. 96 214 (1922)
G. K o r t ü m Phys.Z. 32 422 (1931)
6) G. K r a w i n k e l Das Fernsehen 1 Heft 2 (1929).

L E B E N S L A U F

Ich, Gerhard B r a u e r , wurde am 2ten Juli 1904 als Sohn des Fabrikanten Richard B r a u e r zu Lüneburg geboren. Ich besuchte das dortige Gymnasium und bestand das Abiturium Ostern 1923. Dann studierte ich in Freiburg i.B. Chemie und legte dort Ostern 1926 mein erstes Verbandsexamen ab. Das zweite Verbandsexamen bestand ich in Berlin im Herbst 1927. Hier beschäftigte ich mich ferner mit Volkswirtschaftslehre und mit Physik. Vom Frühjahr 1928 bis zum Herbst 1931 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Promotionsarbeit im physikalisch - chemischen Institut der Universität beschäftigt. Eine philosophische Prüfung bestand ich im Frühjahr 1930. Ich besuchte die Vorlesungen folgender Dozenten: in Freiburg: W i e l a n d , S t a u d i n g e r , S c h w a r z , L e c h e r , H i m s t e d t , M i e . In Berlin: B o d e n s t e i n , R i e s e n f e l d , G ü n t h e r , W o h l , K o r n f e l d , S t e i n e r , S c h a a r s c h m i d t , G r o s s m a n n , K r a u s e , C a s p a r y , B o n h o e f e r , B e u t l e r , K ö h l e r , W e r t h e i m e r , J a s t r o w , S o m b a r t , H i r s c h , P. P r i n g s h e i m , C z e r n y .

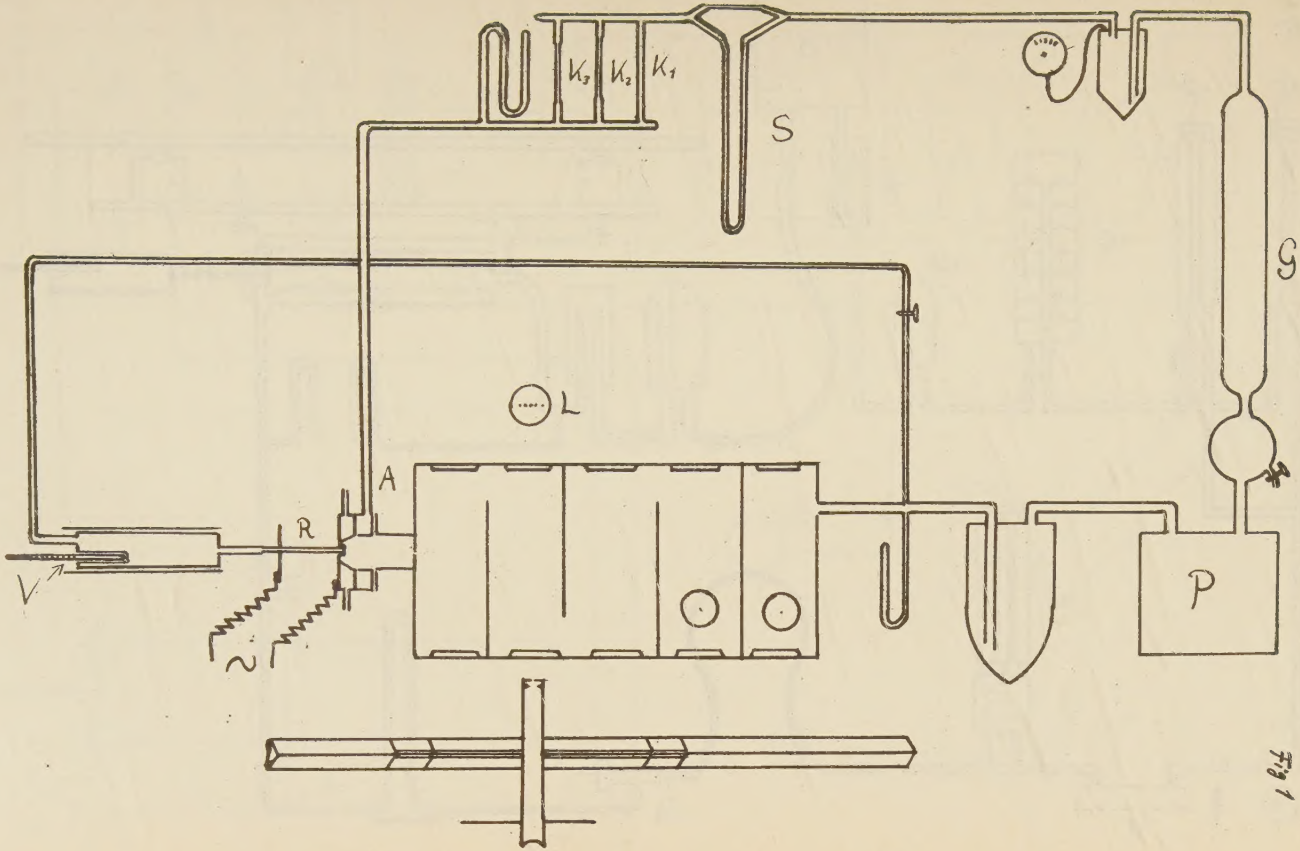


Fig 1

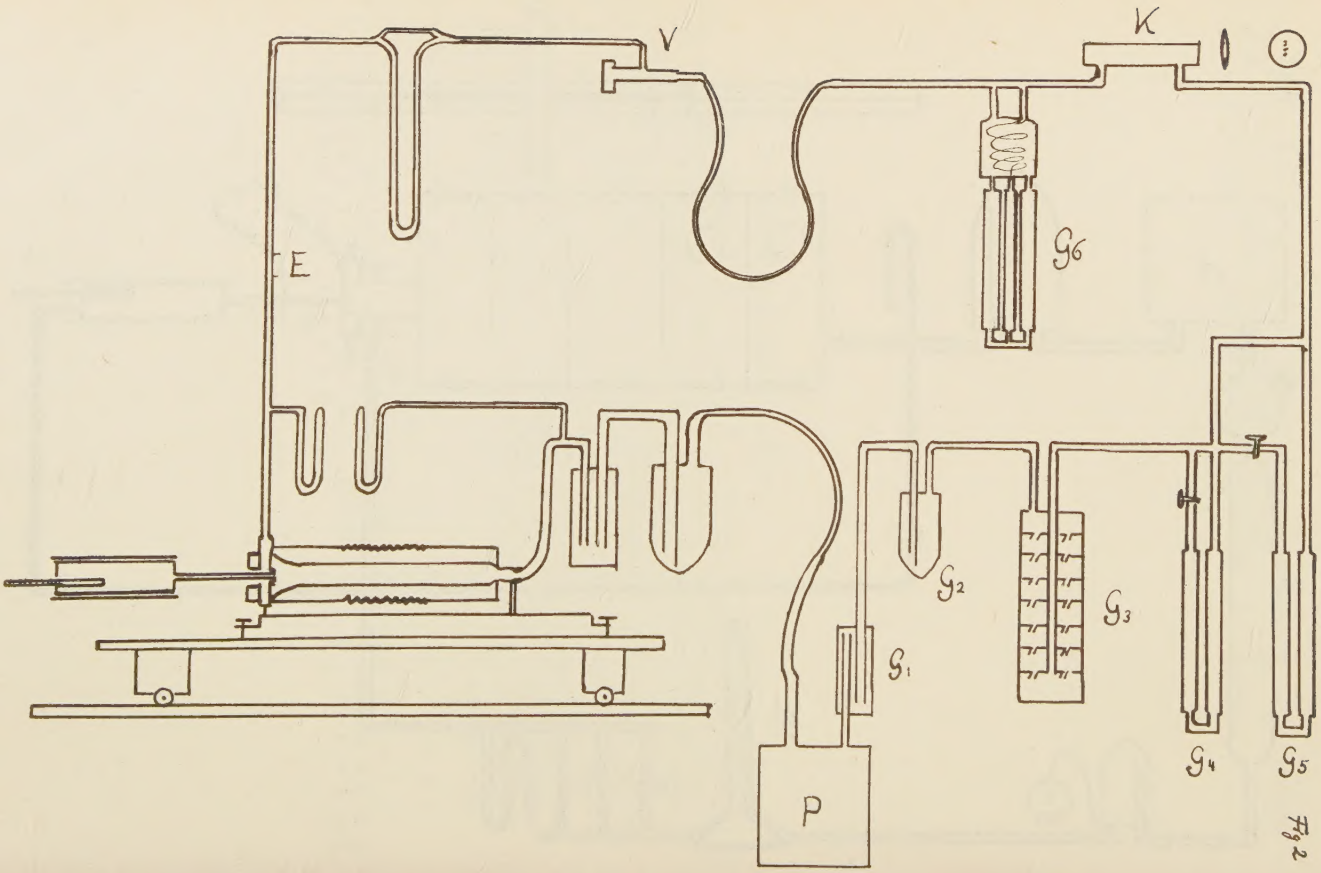


Fig 2

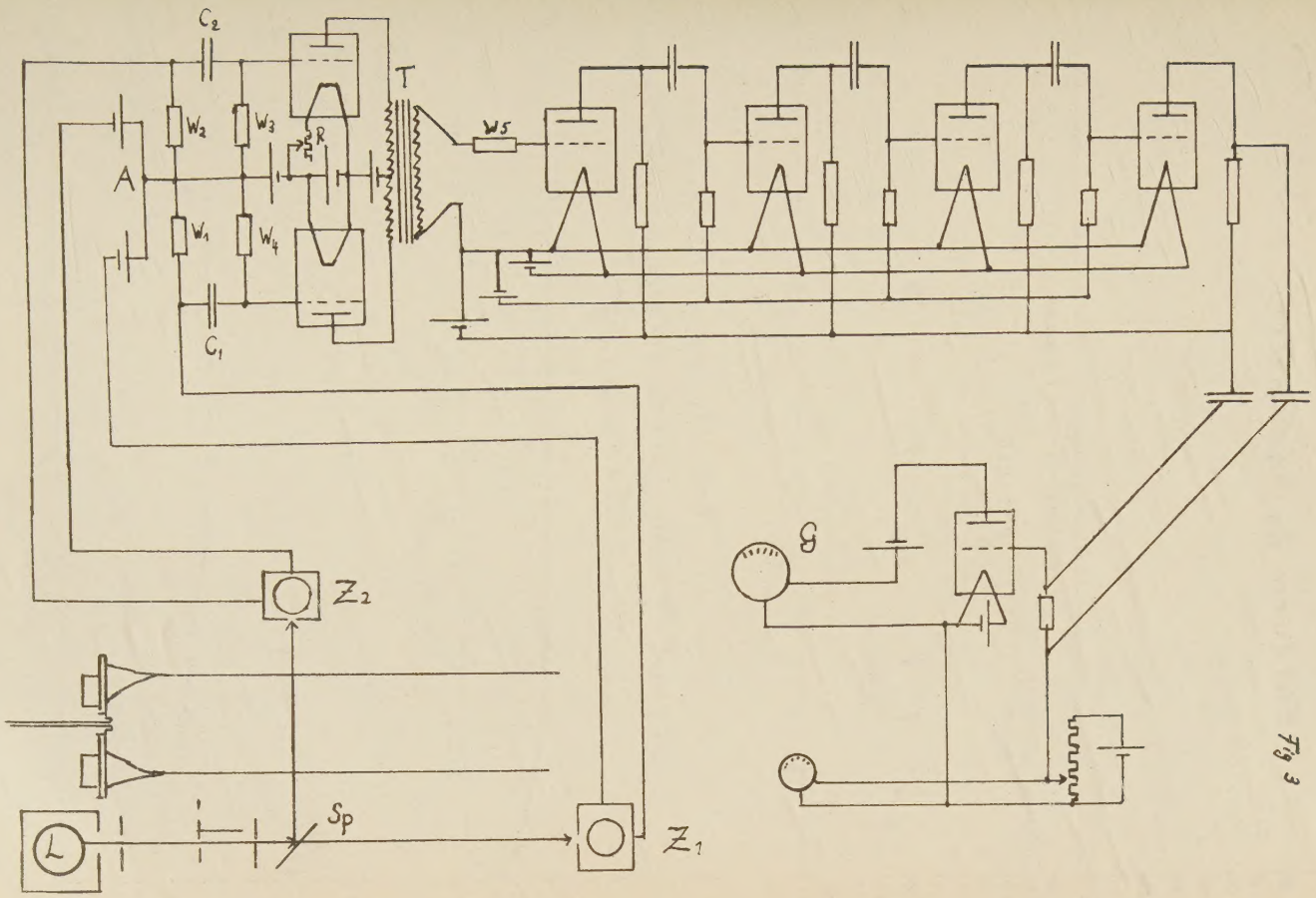


Fig 3

Fig. 4

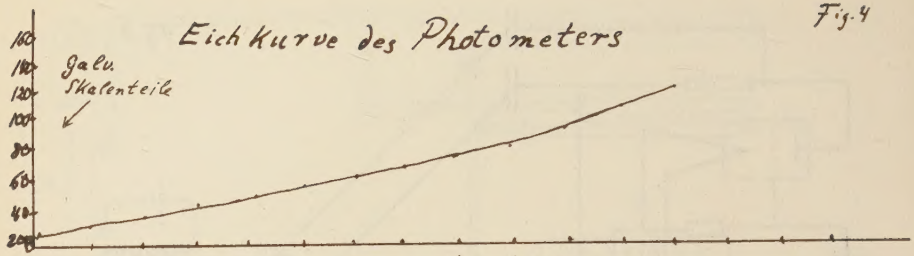


Fig. 5

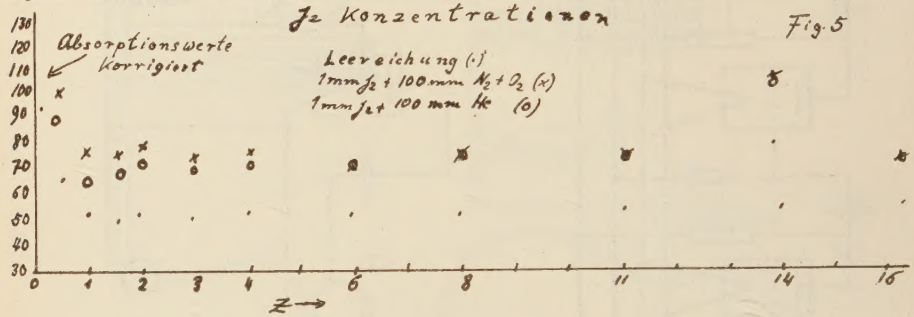


Fig. 6a

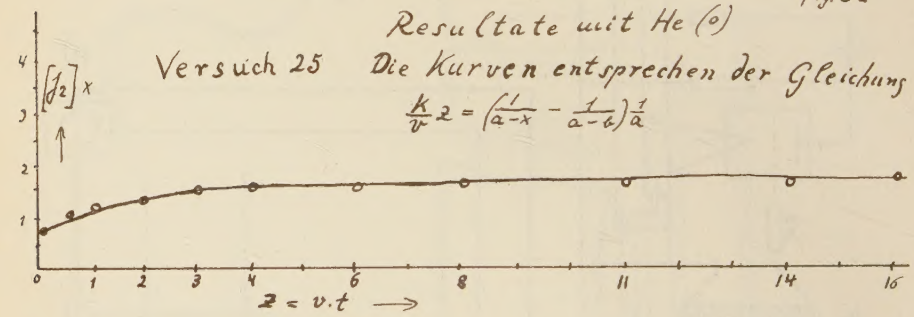
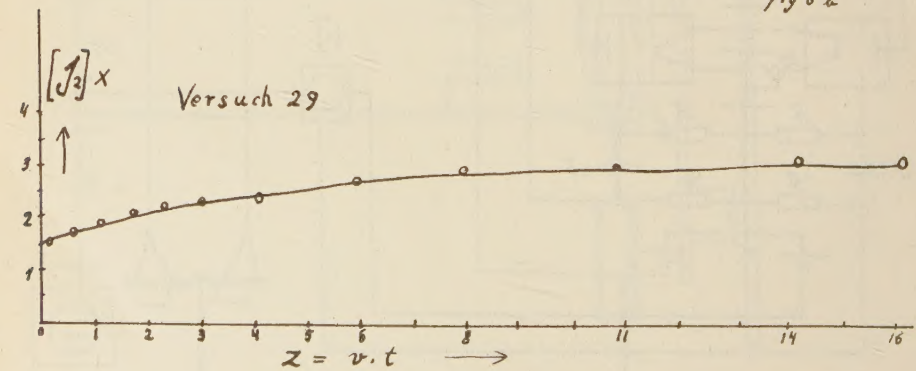


Fig 6 a



Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7